INK JET RECORDING MATERIAL

Patent number: JP2002225423
Publication date: 2002-08-14
Inventor: MIYAJI NOBUMASA; KIYAMA HIDETO
Applicant: MITSUBISHI PAPER MILLS LTD
Classification:
- international: B41M5/00; B41J2/01
- european:
Application number: JP20010023606 20010131
Priority number(s):

Abstract of **JP2002225423**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an ink jet recording material having high ink absorbability and glossines a high printing density.
SOLUTION: The ink jet recording material comprises an ink accepting layer near a water resistant support and containing a vapor phase process silica, boric acid or a borate and a polyvinyl alcohol having a polymerization c of less than 3,000, an ink accepting layer far from the water resistant support and containing an alumina or an alumina hydrate, a boric acid or a borate and a polyvinyl alcohol having a polymerization degree of 3,000 or mo

(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12)公開特許公報（Ａ）　(11)特許出願公開番号
特開2002－225423
（P2002－225423A）
(43)公開日　平成14年８月14日(2002.8.14)

(51)Int.Cl.⁷	識別記号	ＦＩ		テーマコード(参考)
Ｂ４１Ｍ　5/00		Ｂ４１Ｍ　5/00	Ｂ	２Ｃ０５６
Ｂ４１Ｊ　2/01		Ｂ４１Ｊ　3/04	１０１Ｙ	２Ｈ０８６

審査請求　未請求　請求項の数６　ＯＬ　（全９頁）

(21)出願番号　特願2001－23606(P2001－23606)

(22)出願日　平成13年１月31日(2001.1.31)

(71)出願人　000005980
三菱製紙株式会社
東京都千代田区丸の内３丁目４番２号
(72)発明者　宮地　宣昌
東京都千代田区丸の内３丁目４番２号三菱製紙株式会社内
(72)発明者　木山　秀人
東京都千代田区丸の内３丁目４番２号三菱製紙株式会社内

Ｆターム(参考)　2C056 FC06
2H086 BA16 BA33 BA35 BA41 BA46

(54)【発明の名称】　インクジェット用記録材料

(57)【要約】
【課題】インク吸収性及び光沢性が高く、印字濃度の高いインクジェット用記録材料が得られる。
【解決手段】耐水性支持体に近いインク受容層が、気相法シリカ、ほう酸またはほう酸塩、及び重合度３０００未満のポリビニルアルコールを含有し、耐水性支持体から遠いインク受容層がアルミナまたはアルミナ水和物、ほう酸またはほう酸塩、及び重合度３０００以上のポリビニルアルコールを含有するインクジェット用記録材料。

1

【特許請求の範囲】

【請求項１】　耐水性支持体上に少なくとも２層のインク受容層を設けたインクジェット用記録材料において、該耐水性支持体に近いインク受容層が、気相法シリカ、ほう酸またはほう酸塩、及び重合度３０００未満のポリビニルアルコールを含有するインク受容層（Ａ）であり、耐水性支持体から遠いインク受容層がアルミナまたはアルミナ水和物、ほう酸またはほう酸塩、及び重合度３０００以上のポリビニルアルコールを含有するインク受容層（Ｂ）であることを特徴とするインクジェット用記録材料。

【請求項２】　前記インク受容層Ａの気相法シリカに対するポリビニルアルコールの含有率が５～２０重量％であり、インク受容層Ｂのアルミナまたはアルミナ水和物に対するポリビニルアルコールの含有率が６～２２重量％であり、前者の含有率が後者よりも低いことを特徴とする請求項１に記載のインクジェット用記録材料。

【請求項３】　前記インク受容層Ａ、及びインク受容層Ｂの各層のポリビニルアルコールに対するほう酸またはほう酸塩の重量あたりの含有率がインク受容層Ａの方がインク受容層Ｂよりも高いことを特徴とする請求項１または２に記載のインクジェット用記録材料。

【請求項４】　前記インク受容層Ａの気相法シリカの一次粒子が平均粒径１２～５０ｎｍであり、二次粒子が平均粒径１８０～４００ｎｍであることを特徴とする請求項１～３の何れか１項に記載のインクジェット用記録材料。

【請求項５】　前記インク受容層Ｂのアルミナ水和物が一次粒子のアスペクト比２以上で平均粒径５～３０ｎｍの平板状であることを特徴とする請求項１～４の何れか１項に記載のインクジェット用記録材料。

【請求項６】　前記インク受容層を構成している各層が同時に塗設されることを特徴とする請求項１～５の何れか１項に記載のインクジェット用記録材料。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】本発明は、インクジェット用記録材料に関し、特に高光沢でインク吸収性が高く、高印字濃度のインクジェット用記録材料に関する。

【０００２】

【従来の技術】インクジェット記録方式に使用される記録材料として、通常の紙やインクジェット記録用紙と称される支持体上に非晶質シリカ等の顔料をポリビニルアルコール等の水溶性バインダーからなる多孔質のインク吸収層を設けてなる記録材料が知られている。

【０００３】例えば、特開昭５５－５１５８３号、同５６－１５７号、同５７－１０７８７９号、同５７－１０７８８０号、同５９－２３０７８７号、同６２－１６０２７７号、同６２－１８４８７９号、同６２－１８３８２号、及び同６４－１１８７７号公報等に開示のごとく、シリカ等の含珪素顔料を水系バインダーと共に紙支持体に塗布して得られる記録材料が提案されている。

2

【０００４】また、特公平３－５６５５２号、特開平２－１８８２８７号、同平８－１３２７２８号、同平１０－８１０６４号、同平１０－１１９４２３号、同平１０－１７５３６５号、同１０－２０３００６号、同１０－２１７６０１号、同平１１－２０３００号、同平１１－２０３０６号、同平１１－３４４８１号公報には、気相法による合成シリカ微粒子（以降、気相法シリカと称す）を用いた記録材料が開示されている。しかし、インク吸収性と白紙光沢性との両立は難しかった。

【０００５】また、特開昭６２－１７４１８３号、特開平２－２７６６７０号、特開平５－３２０３７号、特開平６－１９９０３４号公報等にアルミナやアルミナ水和物を用いた記録材料が開示されている。しかし、白紙光沢性は良好であるがインク吸収性が不十分であった。

【０００６】また、特開平１０－８６５０９号にはインク受容層に１次粒子が３～４０ｎｍの非晶質シリカ及び／またはアルミナシリケートで２次凝集粒子が平均粒径１０～２００ｎｍであり、且つインク受容層のヘイズ度が４～６５％であるインクジェット記録体が開示されている。

【０００７】しかしながら、１次平均粒径３～４０ｎｍの非晶質シリカ及び／又はアルミナシリケートを単独で使用してインク吸収性を改良すると印字濃度が低下するために両者を満足させることが出来なかった。

【０００８】また、上層に光沢発現層を設ける提案が特開平３－２１５０８０号、特開平７－８９２２０号、特開平７－１１７３３５号、特開２０００－３７９４４号公報等でなされている。これらの光沢発現層はコロイダルシリカであり、インク吸収性が低下しやすく、インク通過速度向上のために表面の細孔を大きくすると繊細な画像を得るのが難しかった。

【０００９】特開平６－５５８２９号公報には下層にシリカ多孔質層を設け、上層にアルミナまたはアルミナ水和物含有層を有する記録シートが、特開平７－８９２１６号公報には下層に吸水性顔料含有層、最表層に擬ベーマイトを配した記録材料が提案されている。しかしながら、これらの下層に使用される顔料として記載されているのは平均粒径が数μｍ以上と粗く、十分な表面光沢性を得ようとすると上層のアルミナやアルミナ水和物の塗布量を多くする必要からインク吸収性が低下し、光沢性とインク吸収性の両者を十分には満足できなかった。

【００１０】従来はインクジェット記録用インクに使用する色材としては専ら水性染料が用いられてきたが耐光性、耐水性に劣る欠点が有り、色調や鮮明性に優れ、耐光性、耐水性に優れる顔料インクが用いられるようになった。しかし、顔料インクは水に不溶な顔料粒子を分散し、安定に保つ必要があるほか、インクの乾燥性、耐擦過性等は、染料に比べサイズの大きい顔料粒子はインク

受容層中の空隙サイズに影響されやすく低下しやすい。概して顔料インクはインク吸収性が低くなる。

【００１１】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高光沢でインク吸収性及び印字濃度に優れたインクジェット用記録材料を提供することにあり、特に顔料インクを使用する場合でも十分なインク吸収速度を有するインクジェット用記録材料を提供する。

【００１２】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、鋭意検討の結果、下記の手段によって達成されることが判明した。

【００１３】（１）耐水性支持体上に少なくとも２層のインク受容層を設けたインクジェット用記録材料において、該耐水性支持体に近いインク受容層が、気相法シリカ、ほう酸またはほう酸塩、及び重合度３０００未満のポリビニルアルコールを含有するインク受容層Ａであり、耐水性支持体から遠いインク受容層がアルミナまたはアルミナ水和物、ほう酸またはほう酸塩、及び重合度３０００以上のポリビニルアルコールを含有するインク受容層Ｂであることを特徴とするインクジェット用記録材料。

【００１４】（２）前記インク受容層Ａの気相法シリカに対するポリビニルアルコールの含有率が５～２０重量％であり、インク受容層Ｂのアルミナまたはアルミナ水和物に対するポリビニルアルコールの含有率が６～２２重量％であり、前者の含有率が後者よりも低いことを特徴とする前記１に記載のインクジェット用記録材料。

【００１５】（３）前記インク受容層Ａ、及びインク受容層Ｂの各層のポリビニルアルコールに対するほう酸またはほう酸塩の重量あたりの含有率がインク受容層Ａの方がインク受容層Ｂよりも高いことを特徴とする前記１または２に記載のインクジェット用記録材料。

【００１６】（４）前記インク受容層Ａの気相法シリカの一次粒子が平均粒径１２～５０ｎｍであり、二次粒子が平均粒径１８０～４００ｎｍであることを特徴とする前記１～３の何れか１項に記載のインクジェット用記録材料。

【００１７】（５）前記インク受容層Ｂのアルミナ水和物が一次粒子のアスペクト比２以上で平均粒径５～３０ｎｍの平板状であることを特徴とする前記１～４の何れか１項に記載のインクジェット用記録材料。

【００１８】前記インク受容層を構成している各層が同時に塗設されることを特徴とする前記１～５の何れか１項に記載のインクジェット用記録材料。

【００１９】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明に用いられる耐水性支持体としてはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ジアセテート樹脂、トリアセテート樹脂、セロファン、アクリル樹脂、

ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のフィルム、樹脂被覆紙等が用いられる。特にこれらの支持体の厚みは、約５０～２５０μｍ程度のものが好ましく使用される。

【００２０】本発明のインク受容層Ａには気相法シリカを含有する。合成シリカには、湿式法によるものと気相法によるものがある。通常シリカ微粒子といえば湿式法シリカを指す場合が多い。湿式法シリカとしては、①ケイ酸ナトリウムの酸などによる複分解やイオン交換樹脂層を通して得られるシリカゾル、または②このシリカゾルを加熱熟成して得られるコロイダルシリカ、③シリカゾルをゲル化させ、その生成条件を変えることによって数μｍから１０μｍ位の一次粒子がシロキサン結合をした三次元的な二次粒子となったシリカゲル、更には④シリカゾル、ケイ酸ナトリウム、アルミン酸ナトリウム等を加熱生成させて得られるもののようなケイ酸を主体とする合成ケイ酸化合物等がある。

【００２１】本発明に用いられる気相法シリカは、乾式法とも呼ばれ、一般的には火炎加水分解法によって作られる。具体的には四塩化ケイ素を水素及び酸素と共に燃焼して作る方法が一般的に知られているが、四塩化ケイ素の代わりにメチルトリクロロシランやトリクロロシラン等のシラン類も、単独または四塩化ケイ素と混合した状態で使用することができる。気相法シリカは、日本アエロジル（株）からアエロジル、トクヤマ（株）からＱＳタイプとして市販されており入手することができる。一般的には気相法シリカは凝集して適度な空隙を有する二次粒子となっており、好ましくは一次粒子の平均粒径が１２～５０ｎｍの気相法シリカを用いて、５００ｎｍ以下、好ましくは１８０～４００ｎｍの二次粒子になる迄超音波や高圧ホモジナイザー、対向衝突型ジェット粉砕機等で粉砕、分散させたものが光沢性とインク吸収性が良好であり好ましい。

【００２２】本発明のインク受容層Ｂに含有されるアルミナ、及びアルミナ水和物は、酸化アルミニウムやその含水物であり、結晶質でも非晶質でもよく、不定形や、球状、板状等の形態を有しているものが使用される。両者の何れかを使用してもよいし、併用してもよい。特にアスペクト比２以上で一次粒子の平均粒径が５～３０ｎｍの平板状アルミナ水和物が好ましい。インク受容層Ｂには更に平均粒径が３μｍ以下の水不溶性の有機、無機の紡錘状か球状粒子を含有させることで印字時の搬送性、耐傷性が改良される。

【００２３】本発明のアルミナとしては酸化アルミニウムのγ型結晶であるγ－アルミナが好ましく、中でもδグループ結晶が好ましい。γ－アルミナは一次粒子を１０ｎｍ程度まで小さくすることが可能であるが、通常は、数千から数万ｎｍの二次粒子結晶を超音波や高圧ホモジナイザー、対向衝突型ジェット粉砕機等で５０～３００ｎｍ程度まで粉砕したものが好ましく使用出来る。

【００２４】本発明のアルミナ水和物は$Al_2O_3 \cdot nH_2O$（ｎ＝１～３）の構成式で表される。ｎが１の場合がベーマイト構造のアルミナ水和物を表し、ｎが１より大きく３未満の場合が擬ベーマイト構造のアルミナ水和物を表す。アルミニウムイソプロポキシド等のアルミニウムアルコキシドの加水分解、アルミニウム塩のアルカリによる中和、アルミン酸塩の加水分解等の公知の製造方法により得られる。

【００２５】本発明のアルミナまたはアルミナ水和物の分散には、乳酸、酢酸、蟻酸、硝酸、塩酸、臭化水素酸、塩化アルミニウム等の酸が好ましく使用される。本発明の一般的な添加量はアルミナまたはアルミナ水和物に対して０．１～５重量％である。酸で分散されたアルミナ、またはアルミナ水和物を使用することでほう酸、またはほう酸塩を使用しても塗布液特性が良好であり、塗布性も良好となる結果、白紙部光沢性、インク吸収性が良好となる。

【００２６】本発明の気相法シリカ、アルミナ、及びアルミナ水和物の一次粒子の平均粒径とは、分散された粒子の電子顕微鏡観察により一定面積内に存在する１００個の粒子各々の投影面積に等しい円の直径を粒子の粒径として求めた。紡錘状粒子の平均粒径は長径と短径の平均で得られる。平板状アルミナ水和物の平均厚さは、アルミナ水和物をフィルム上に塗布したシートの断裁面の観察より得られ、アルミナ水和物のアスペクト比は平均厚みに対する平均粒径の比で得られる。本発明の気相法シリカ、平板状アルミナ水和物の二次粒子の平均粒径は希薄分散液をレーザー回折／散乱式粒度分布測定装置で測定して得られる。

【００２７】本発明において、インク受容層Ａで使用される気相法シリカの総量の範囲は８～３０ｇ／m^2であり、好ましくは１０～２８ｇ／m^2である。８ｇ／m^2より少ないとインク吸収性に劣り、３０ｇ／m^2より多いとインク受容層の強度が弱くなり、表面にひび割れが発生しやすくなる。

【００２８】本発明において、インク受容層Ｂで使用されるアルミナまたはアルミ水和物の総量の範囲は、０．５～１８ｇ／m^2であり、好ましくは１～１４ｇ／m^2である。０．５ｇ／m^2より少ないと記録材料表面の光沢が出にくく、１８ｇ／m^2より多いとインク吸収性が低下する。アルミナとアルミナ水和物を併用しても良い。

【００２９】本発明において、インク受容層Ａの気相法シリカとインク受容層Ｂのアルミナまたはアルミナ水和物との総量の合計は１２～３５ｇ／m^2であり、好ましくは１５～３０ｇ／m^2である。１２ｇ／m^2より少ないと十分なインク吸収性が得られず、３５ｇ／m^2より多いとコストが高くなる他、インク受容層の強度が低下し、製造時や使用時に問題となりやすい。

【００３０】本発明で使用されるほう酸は、オルトほう酸、メタほう酸、次ほう酸等、ほう酸塩としてはそれらのナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩等が挙げられる。ほう酸またはほう酸塩の含有率は、インク受容層Ａではポリビニルアルコールに対して０．５～８０重量％で、インク受容層Ｂではポリビニルアルコールに対して０．５～５０重量％が好ましい。特にインク受容層Ａの含有率をインク受容層Ｂよりも高くすることにより塗布適性が向上し、得られる記録材料の光沢性、インク吸収性がより良好となるので好ましい。

【００３１】本発明のインク受容層には、皮膜としての特性の維持、高い透明性、高いインク浸透性を得るために完全または部分ケン化のポリビニルアルコールまたはカチオン変性ポリビニルアルコールが用いられる。特に好ましいのはケン化度が８０％以上の部分または完全ケン化したものである。

【００３２】カチオン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば特開昭６１－１０４８３号に記載のような、第１～３級アミノ基や第４級アンモニウム基をポリビニルアルコールの主鎖あるいは側鎖中に有するポリビニルアルコールである。

【００３３】本発明ではインク受容層Ａに重合度３０００未満のポリビニルアルコールを用いることで塗布組成物の固形分濃度が上げられ、塗布適性が向上するので表面性が向上し、均一な空隙が形成されるのでインク吸収性が良好となる。インク受容層Ｂに重合度３０００以上のポリビニルアルコールを用いることでインク受容層Ｂの強度に余裕ができ、ポリビニルアルコール含有率が下げられるのでインク吸収性が向上出来る。好ましい重合度の下限は５００程度であり、上限は６０００程度である。尚、本発明で重合度は平均重合度を表し、一層で平均重合度の異なるポリビニルアルコールを使用する場合には各々の重合度の平均を意味する。

【００３４】本発明では支持体に近い下層のインク受容層Ａが気相法シリカ、ほう酸またはほう酸塩、及び重合度が３０００未満のポリビニルアルコールを含有し、上層のインク受容層Ｂがアルミナまたはアルミナ水和物、ほう酸またはほう酸塩、及び重合度３０００以上のポリビニルアルコールを含有することで良好な表面光沢性を有し、表層に印字されたインクが速やかに下層へ吸収され、滲みやビーディングのない、良好な印字画像が得られる。好ましくは下層のインク受容層の塗布組成物と上層のインク受容層の塗布組成物のｐＨ差が１以上である。特に顔料インクを使用する場合でもインク吸収性が良好であり、高い印字濃度と発色性が得られる。好ましくは下層の気相法シリカの一次粒子の平均粒径が１２～５０ｎｍであり、上層のアルミナ水和物の一次粒子の平均粒径が５～３０ｎｍである。下層の気相法シリカの一次粒子の平均粒径が５０ｎｍより大きいと上層で光沢性の改良が難しく表面光沢が低下しやすく、下層のインク吸収が速すぎるので上層にインク中の色剤や接着剤が定着しにくいので印字部が傷つきやすく、印字部の光沢が

7

低下し、印字濃度が低いくすんだ色彩となる。逆に５ｎｍより小さすぎると上層にインクが溜まりやすく、滲みやビーディングが発生しやすく、連続印字の場合に記録材料の裏面等の汚れが発生しやすくなる。上層のアルミナ、またはアルミナ水和物の一次粒子の平均粒径が３０ｎｍより大きいと表面の光沢が低下する他、インク受容層の透明性に劣り、色剤が沈み込む為か印字濃度が出にくくなり、逆に５ｎｍより小さいとインク吸収性が低下しやすく特に顔料インクで問題になりやすい。更に上層のインク受容層Ａに正に帯電しやすいアルミナ、またはアルミナ水和物を用いることで、インク中の酸性染料や直接染料、顔料の定着性が良好となり、高い印字濃度や発色性が得られる。

【００３５】本発明では、好ましくはインク受容層Ａの気相法シリカに対するポリビニルアルコールの含有率を５～２０重量％とし、インク受容層Ｂのアルミナまたはアルミナ水和物に対するポリビニルアルコールの含有率を６～２２重量％とし、更にインク受容層Ａの含有率をインク受容層Ｂよりも低くする。これによりインク吸収性が向上するのに加え、インク受容層Ａの塗布組成物の固形分濃度を高くできるので操業性が向上し、低温での増粘が大きくなるので風紋等の乾燥時の表面欠陥が改良される。

【００３６】本発明では塗布後、膜面温度を２０℃以下、好ましくは１５℃以下に冷却することで乾燥時の風による風紋の発生が防止出来、製造効率も向上し、インク吸収性も良化するので好ましい。

【００３７】本発明の各層のインク受容層は、耐水性改良目的等でカチオン性化合物を含有するのが好ましい。カチオン性化合物としては、カチオン性ポリマー、水溶性金属化合物が挙げられる。カチオン性ポリマーは、気相法シリカと組み合わせて用いた場合、透明性を低下させる傾向にあり、水溶性金属化合物は逆に透明性が向上する。インク受容層に発生する微細な亀裂を抑える為と推定される。

【００３８】本発明に用いられるカチオン性化合物としては、例えばカチオン性ポリマーや水溶性金属化合物が挙げられる。カチオン性ポリマーとしては、ポリエチレンイミン、ポリジアリルアミン、ポリアリルアミン、特開昭５９－２０６９６号、同５９－３３１７６号、同５９－３３１７７号、同５９－１５５０８８号、同６０－１１３８９号、同６０－４９９９０号、同６０－８３８８２号、同６０－１０９８９４号、同６２－１９８４９３号、同６３－４９４７８号、同６３－１１５７８０号、同６３－２８０６８１号、特開平１－４０３７１号、同６－２３４２６８号、同７－１２５４１１号、同＊１０－１９３７７６号公報等に記載された１～３級アミノ基、４級アンモニウム塩基を有するポリマーが好ましく用いられる。これらのカチオンポリマーの分子量は、５，０００～１０万程度が好ましい。

8

【００３９】これらのカチオン性ポリマーの使用量は前記無機微粒子に対して１～１０重量％、好ましくは２～７重量％である。

【００４０】本発明に用いられる水溶性金属化合物として、例えば水溶性の多価金属塩が挙げられる。カルシウム、バリウム、マンガン、銅、コバルト、ニッケル、アルミニウム、鉄、亜鉛、ジルコニウム、クロム、マグネシウム、タングステン、モリブデンから選ばれる金属の水溶性塩が挙げられる。具体的には例えば、酢酸カルシウム、塩化カルシウム、ギ酸カルシウム、硫酸カルシウム、酢酸バリウム、硫酸バリウム、リン酸バリウム、塩化マンガン、酢酸マンガン、ギ酸マンガンニ水和物、硫酸マンガンアンモニウム六水和物、塩化第二銅、塩化アンモニウム銅（II）ニ水和物、硫酸銅、塩化コバルト、チオシアン酸コバルト、硫酸コバルト、硫酸ニッケル六水和物、塩化ニッケル六水和物、酢酸ニッケル四水和物、硫酸ニッケルアンモニウム六水和物、アミド硫酸ニッケル四水和物、硫酸アルミニウム、亜硫酸アルミニウム、チオ硫酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム九水和物、塩化アルミニウム六水和物、臭化第一鉄、塩化第一鉄、塩化第二鉄、硫酸第一鉄、硫酸第二鉄、フェノールスルホン酸亜鉛、臭化亜鉛、塩化亜鉛、硝酸亜鉛六水和物、硫酸亜鉛、酢酸ジルコニウム、塩化ジルコニウム、塩化酸化ジルコニウム八水和物、ヒドロキシ塩化ジルコニウム、酢酸クロム、硫酸クロム、硫酸マグネシウム、塩化マグネシウム六水和物、クエン酸マグネシウム九水和物、りんタングステン酸ナトリウム、クエン酸ナトリウムタングステン、12タングストりん酸n水和物、12タングストけい酸26水和物、塩化モリブデン、12モリブドりん酸n水和物等が挙げられる。中でも透明性、耐水性改良効果の高いジルコニウム系化合物が好ましい。

【００４１】また、カチオン性化合物として、無機系の含アルミニウムカチオンポリマーである塩基性ポリ水酸化アルミニウム化合物が挙げられる。塩基性ポリ水酸化アルミニウム化合物とは、主成分が下記の一般式１、２又は３で示され、例えば［$Al_6(OH)_{15}$］$^{3+}$、［$Al_8(OH)_{20}$］$^{4+}$、［$Al_{13}(OH)_{34}$］$^{5+}$、［$Al_{21}(OH)_{60}$］$^{3+}$、等のような塩基性で高分子の多核縮合イオンを安定に含んでいる水溶性のポリ水酸化アルミニウムである。

【００４２】

$$[Al_2(OH)_nCl_{6-n}]_m \quad \cdots 式1$$

$$[Al(OH)_3]_nAlCl_3 \quad \cdots 式2$$

$$Al_n(OH)_mCl_{(3n-m)} \quad 0<m<3n \quad \cdots 式3$$

【００４３】これらのものは多木化学（株）よりポリ塩化アルミニウム（ＰＡＣ）の名で水処理剤として、浅田

化学（株）よりポリ水酸化アルミニウム（Ｐａｈｏ）の名で、また、（株）理研グリーンよりピュラケムＷＴの名で、また他のメーカーからも同様の目的を持って上市されており、各種グレードの物が容易に入手できる。本発明ではこれらの市販品をそのままでも使用できるが、ｐＨが不適当に低い物もあり、その場合は適宜ｐＨを調節して用いることも可能である。

【００４４】本発明において、上記水溶性の金属化合物のインク受容層中の含有量は、０．１ｇ／㎡～１０ｇ／㎡、好ましくは０．２ｇ／㎡～５ｇ／㎡である。

【００４５】上記したカチオン性化合物は２種以上を併用することができる。例えば、カチオン性ポリマーと水溶性金属化合物を併用してもよい。

【００４６】本発明における各層のインク受容層は、皮膜の脆弱性を改良するために各種油滴を含有することが好ましいが、そのような油滴としては室温における水に対する溶解性が０．０１重量％以下の疎水性高沸点有機溶媒（例えば、流動パラフィン、ジオクチルフタレート、トリクレジルホスフェート、シリコンオイル等）や重合体粒子（例えば、スチレン、ブチルアクリレート、ジビニルベンゼン、ブチルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート等の重合性モノマーを一種以上重合させた粒子）を含有させることができる。そのような油滴は好ましくは親水性バインダーに対して１０～５０重量％の範囲で用いることができる。

【００４７】本発明において、各層のインク受容層には、耐水性、ドット再現性を向上させる目的でほう酸、ほう酸塩以外の硬膜剤を添加することができる。硬膜剤の具体的な例としては、ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒドの如きアルデヒド系化合物、ジアセチル、クロルペンタンジオンの如きケトン化合物、ビス（２－クロロエチル尿素）－２－ヒドロキシ－４，６－ジクロロ－１，３，５トリアジン、米国特許第３，２８８，７７５号記載の如き反応性のハロゲンを有する化合物、ジビニルスルホン、米国特許第３，６３５，７１８号記載の如き反応性のオレフィンを持つ化合物、米国特許第２，７３２，３１６号記載の如きＮ－メチロール化合物、米国特許第３，１０３，４３７号記載の如きイソシアナート類、米国特許第３，０１７，２８０号、同２，９８３，６１１号記載の如きアジリジン化合物類、米国特許第３，１００，７０４号記載の如きカルボジイミド系化合物類、米国特許第３，０９１，５３７号記載の如きエポキシ化合物、ムコクロル酸の如きハロゲンカルボキシアルデヒド類、ジヒドロキシジオキサンの如きジオキサン誘導体、クロム明ばん、硫酸ジルコニウム等がある。好ましくは有機チタニウム化合物をほう酸、ほう酸塩と併用することで粘度を大きく上げないでチキソトロピー係数を上げることができる。

【００４８】本発明において、各層のインク受容層には、更に、界面活性剤、硬膜剤の他に着色染料、着色顔料、インク染料の定着剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、顔料の分散剤、消泡剤、レベリング剤、防腐剤、蛍光増白剤、粘度安定剤、ｐＨ調節剤などの公知の各種添加剤を添加することもできる。

【００４９】本発明では各インク受容層の塗布組成物のｐＨは塗布液の安定性、粘性、インク定着性により適宜選択されるが、好ましくはインク受容層Ａの塗布組成物は４～７、インク受容層Ｂでは３～６によりインク吸収性、インク定着性が良好となる。

【００５０】本発明において、インク受容層は、インク受容層Ａ、Ｂ以外に層を設けてもよいが、その場合にはインク浸透性を損なわない層であることが必要であり、少なくとも支持体から最も離れた最上層はインク受容層Ｂとするのが光沢性からは好ましい。

【００５１】本発明において、インク受容層を構成している各層の塗布方法は、公知の塗布方法を用いることができる。例えば、スライドビード方式、カーテン方式、エクストルージョン方式、エアナイフ方式、ロールコーティング方式、ケッドバーコーティング方式等がある。

【００５２】本発明では、スライドビード方式、カーテン方式等のようなインク受容層Ａ、Ｂ等のインク受容層を構成する各層を乾燥工程を設けないで殆ど同時に塗布することにより各層に要求される特性が効率よく得られ、生産効率の点からも好ましい。即ち、各層を湿潤状態で積層することで各層に含有される成分が下層へ浸透しにくいので乾燥後も各層の成分構成が良く保たれるためと予想される。

【００５３】フィルム支持体、樹脂被覆紙にインク受容層の塗布組成物を塗布する場合、塗布に先立って、好ましくはコロナ放電処理、火炎処理、紫外線照射処理、プラズマ処理等が行われる。

【００５４】本発明は、支持体としてフィルムや樹脂被覆紙を使用する場合には、インク受容層を設ける面上に天然高分子化合物や合成樹脂を主体とするプライマー層を設けるのが好ましい。該プライマー層の上に、本発明のインク受容層を塗布した後、冷却し、比較的低温で乾燥することによって、更にインク受容層の透明性が向上する。

【００５５】支持体上に設けられるプライマー層はゼラチン、カゼイン等の天然高分子化合物や合成樹脂を主体とする。係る合成樹脂としては、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、塩化ビニリデン、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリスチレン、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂等が挙げられる。

【００５６】上記プライマー層は、支持体上に０．０１～５μｍの膜厚（乾燥膜厚）で設けられる。好ましくは０．０５～５μｍの範囲である。

【００５７】本発明における支持体には筆記性、帯電防止性、搬送性、カール防止性などのために、各種のバックコート層を塗設することができる。バックコート層に

11

は無機帯電防止剤、有機帯電防止剤、親水性バインダー、ラテックス、顔料、硬化剤、界面活性剤などを適宜組み合わせて含有せしめることができる。

【００５８】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳しく説明するが、本発明の内容は実施例に限られるものではない。尚、部及び％は重量部、重量％を示す。

【００５９】実施例１

＜ポリオレフィン樹脂被覆紙支持体の作製＞広葉樹晒クラフトパルプ（ＬＢＫＰ）と針葉樹晒サルファイトパルプ（ＮＢＳＰ）の１：１混合物をカナディアン　スタンダード　フリーネスで３００ｍｌになるまで叩解し、パルプスラリーを調製した。これにサイズ剤としてアルキルケテンダイマーを対パルプ０．５重量％、強度剤としてポリアクリルアミドを対パルプ１．０重量％、カチオン化澱粉を対パルプ２．０重量％、ポリアミドエピクロロヒドリン樹脂を対パルプ０．５重量％添加し、水で希釈して１％スラリーとした。このスラリーを長網抄紙機＊

12

＊で坪量１７０ｇ／ｍ²になるように抄造し、乾燥調湿してポリオレフィン樹脂被覆紙の原紙とした。抄造した原紙に、密度０．９１８ｇ／ｃｍ³の低密度ポリエチレン１００重量％の樹脂に対して、１０重量％のアナターゼ型チタンを均一に分散したポリエチレン樹脂組成物を３２０℃で溶融し、２００ｍ／分で厚さ３５μｍになるように押出コーティングし、微粗面加工されたクーリングロールを用いて押出被覆した。もう一方の面には密度０．９６２ｇ／ｃｍ³の高密度ポリエチレン樹脂７０重量部と密度０．９１８の低密度ポリエチレン樹脂３０重量部のブレンド樹脂組成物を同様に３２０℃で溶融し、厚さ３０μｍになるように押出コーティングし、粗面加工されたクーリングロールを用いて押出被覆した。

【００６０】上記ポリオレフィン樹脂被覆紙表面に高周波コロナ放電処理を施した後、下記組成の下引き層をゼラチンが５０ｍｇ／ｍ²となるように塗布乾燥して支持体を作成した。

【００６１】

＜下引き層＞	
石灰処理ゼラチン	１００部
スルフォコハク酸－２－エチルヘキシルエステル塩	２部
クロム明ばん	１０部

【００６２】上記支持体に下記２種類の組成のインク受容層Ａ、Ｂ塗布液を同時にスライドビード塗布装置で塗布し、膜面温度が１２℃になるように３０秒間冷却後、全固形分濃度が９０重量％までを４５℃１０％ＲＨで乾燥し、次いで３５℃１０％ＲＨで乾燥した。支持体に近い下層用のインク受容層Ａ、上層用のインク受容層Ｂ塗布液は下記の組成であり、気相法シリカはジメチルジアリルアンモニウムクロライドホモポリマーで、擬ベーマイトは硝酸により３０重量％の固形分濃度で高圧ホモジナイザーにより分散し、続いて固形分濃度がインク受容層Ａ塗布液は１６重量％、インク受容層Ｂ塗布液は１３重量％に調製した。これらの塗布液を、インク受容層Ａは気相法シリカが固形で１６ｇ／ｍ²、インク受容層Ｂの擬ベーマイトが固形で６ｇ／ｍ²になるように塗布した。各塗布液特性を表１に示す。

【００６３】

＜インク受容層Ａ塗布液＞	
気相法シリカ	１００部
（平均一次粒径20nm）	
ジメチルジアリルアンモニウムクロライドホモポリマー	４部
ほう酸	４部
ポリビニルアルコール	８部
（ケン化度88%、平均重合度2000）	
塩基性ポリ水酸化アルミニウム	２部
（理研グリーン社製；ピュラケムＷＴ）	
界面活性剤	０．３部
酢酸ジルコニウム	２部

【００６４】

＜インク受容層Ｂ塗布液＞	
擬ベーマイト	１００部
（平均一次粒径15nm、アスペクト比５の平板状）	
硝酸	１部
ほう酸	０．３部
ポリビニルアルコール	１０部
（ケン化度88%、平均重合度3500）	
界面活性剤	０．３部

13

酢酸ジルコニウム

【００６５】上記のようにして作成したインクジェット用記録材料について下記の評価を行った。その結果を表１に示す。

【００６６】＜インク吸収性＞市販のインクジェットプリンター（ＥＮＣＡＤ社製、ＮＯＶＡＪＥＴＰＲＯ）にてＧＯインクでシアン、マゼンタ、イエロー単色１００％と、３重色３００％をそれぞれ印字して、印字直後にＰＰＣ用紙を印字部に重ねて軽く圧着し、ＰＰＣ用紙に転写したインク量の程度を目視で観察した。３重色の部分を下記の基準で総合で評価した。

○：全く転写しない。

△：やや転写する。

×：転写が大きい。

【００６７】＜印字濃度＞黒ベタ部の印字濃度をマクベス反射濃度計で測定し、５回測定の平均値で示した。

【００６８】＜白紙部光沢性＞記録材料の印字前の白紙部光沢感を斜光で観察し、下記の基準で評価した。

◎：カラー写真並の高い光沢感が有る。

○：カラー写真よりやや劣るが良好な光沢感が有る。

14

２部

＊△：アート、コート紙並の光沢感が有る。

×：上質紙並の沈んだ光沢感が有る。

【００６９】実施例２～４

実施例１でインク受容層Ａ、及びインク受容層Ｂのポリビニルアルコールの部数、ほう酸の部数を表１に示したように代えた以外は実施例１と同様にして実施例２～４のインクジェット用記録材料を得た。評価結果を表１に示す。

【００７０】実施例５

実施例１でインク受容層Ａの擬ベーマイトを平均一次粒径が１３ｎｍのγ－アルミナ（日本アエロジル社製、アエロジル酸化アルミニウムＣ）に代えた以外は実施例１と同様にして実施例５のインクジェット用記録材料を得た。評価結果を表１に示した。

【００７１】比較例１

実施例１でインク受容層Ａ、及びインク受容層Ｂを下記組成とした以外は実施例１と同様にして比較例１のインクジェット用記録材料を得た。評価結果を表１に示す。

【００７２】

＜インク受容層Ａ塗布液＞

気相法シリカ	１００部
（平均一次粒径20nm）	
ジメチルジアリルアンモニウムクロライドホモポリマー	４部
ほう酸	４部
ポリビニルアルコール	２０部
（ケン化度88%、平均重合度3500）	
塩基性ポリ水酸化アルミニウム	２部
（理研グリーン社製；ピュラケムＷＴ）	
界面活性剤	０．３部
酢酸ジルコニウム	２部
擬ベーマイト	１００部
（平均一次粒径15nm、アスペクト比５の平板状）	

【００７３】

＜インク受容層Ｂ塗布液＞

擬ベーマイト	１００部
（平均一次粒径15nm、アスペクト比５の平板状）	
硝酸	１部
ほう酸	４部
ポリビニルアルコール	２０部
（ケン化度88%、平均重合度3500）	
界面活性剤	０．３部
酢酸ジルコニウム	２部

【００７４】比較例２

実施例１でインク受容層Ａで使用の気相法シリカに代えて湿式合成シリカ（日本シリカ工業社製、Ｎｉｐｓｉｌ　Ｅ－１０１１　平均粒径２μｍ）を使用した以外は実施例１と同様にして比較例２のインクジェット用記録材料を得た。評価結果を表１に示す。

【００７５】

【表１】

PVA部数 上／下	ほう酸部数 上／下	インク吸収性	印字濃度	白紙部光沢性

実施例１	10/8	0.3/4	○	２．１６	◎
実施例２	20/15	0.3/4	△	２．２３	◎
実施例３	10/8	4/4	○	２．１１	○
実施例４	10/15	0.3/4	△	２．１４	△
実施例５	10/8	0.3/4	○	２．０１	○
比較例１	20/20	4/4	△～×	２．１２	○
比較例２	20/20	4/4	△	１．９８	×

注：上はインク受容層Ｂを、下はインク受容層Ａを示す。
ＰＶＡはポリビニルアルコールの略。

【００７６】結果；実施例２は、実施例１でインク受容層Ａ，Ｂのポリビニルアルコールの部数を増やした場合であるが、印字濃度は向上したが、インク吸収性がやや低下したが良好であった。実施例３は上層のインク吸収層Ｂのほう酸の部数を増やした場合であるが、印字濃度、白紙部光沢性がやや低下したが、良好なレベルであった。実施例４はインク受容層Ａのポリビニルアルコールの部数を増やした場塗であるが、インク吸収性がやや低下し、白紙部光沢性が低下したが、実使用可能であった。実施例１でインク受容層Ａの擬ベーマイトをγ－アルミナに代えた実施例５は印字濃度、白紙部光沢性がやや低下したが良好であった。

【００７７】比較例１は実施例１のインク受容層Ａのポリビニルアルコールを重合度３５００のインク受容層Ｂと同じものを使用し、部数を各々２０部に増やし、インク受容層Ｂのほう酸を４部とした場合であるが、白紙部光沢性がやや低下し、インク吸収性が大きく低下した。比較例１のインク受容層Ａの気相法シリカを平均粒径２μｍの湿式シリカに代えた場合であるが、実施例１よりもインク吸収性、印字濃度が低下傾向であり、白紙部光沢性が大きく低下した。

【００７８】

【発明の効果】上記結果から明らかなように、本発明のインクジェット用記録材料は、白紙部光沢性に優れ、顔料インクで印字してもインク吸収性が高く、高印字濃度のインクジェット用記録材料が得られる。